

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭57-32447

⑬ Int. Cl. ³ G 03 G 9/08 // C 08 L 51/00 · 53/00 · 101/00	識別記号	序内整理番号	⑭ 公開 昭和57年(1982) 2月22日 発明の数 2 審査請求 未請求
		6715-2H 7167-4J 7167-4J 6911-4J	

(全 9 頁)

⑤ トナー組成物及びその製造方法

⑥ 特 願 昭55-106194
 ⑦ 出 願 昭55(1980) 8月1日
 ⑧ 発明者 橋本建
 南足柄市竹松1600番地富士ゼロ
 ツクス株式会社竹松工場内
 ⑨ 発明者 高島紘一

南足柄市竹松1600番地富士ゼロ
 ツクス株式会社竹松工場内

⑩ 発明者 岸本惣一郎
 南足柄市竹松1600番地富士ゼロ
 ツクス株式会社竹松工場内
 ⑪ 出願人 富士ゼロックス株式会社
 東京都港区赤坂3丁目3番5号
 ⑫ 代理人 弁理士 佐々木清隆 外2名

明細書

1. [発明の名称]

トナー組成物及びその製造法

2. [特許請求の範囲]

- 1) 結着樹脂が下記(A)、(B)及び(C)の三成分を必須成分として含む事を特徴とするトナー組成物、
 (A) ガラス転移温度が40℃以上の硬質成分と
 ガラス転移温度が0℃以下の軟質成分とから
 成る実質的に非晶質のブロック共重合体或い
 はグラフト共重合体の1種又は2種以上の混
 合物を結着樹脂総量に対して7～70重量%，
 (B) ガラス転移温度が50℃以上で、前記(A)の
 硬質成分と相溶性良好な非晶質樹脂の1種又
 は2種以上の混合物を結着樹脂総量に対して
 約20～80重量%，
 (C) 融点が60℃以上であり、前記(A)の硬質成
 分及び成分(B)と実質的に非相溶性である結晶
 性樹脂の1種又は2種以上の混合物を結着樹
 脂総量に対して約5～50重量%。
- 2) 結着樹脂全重量に対して約4倍から1/4倍

の重量の磁性体微粒子を含有する事を特徴とする特許請求の範囲第1項記載のトナー組成物。

- 3) 下記に規定する結着樹脂成分(A)、(B)、(C)及び
 必要に応じてその他の添加剤を結晶性樹脂成分
 (C)の融点を越えた温度で溶融混練し、冷却後微
 粉化する事を特徴とする、特許請求の範囲第1
 項及び第2項に記載したトナー組成物の製造法、
 (A) ガラス転移温度が40℃以上の硬質成分と
 ガラス転移温度が0℃以下の軟質成分とから
 成る実質的に非晶質のブロック共重合体或い
 はグラフト共重合体の1種あるいは2種以上の
 混合物を結着樹脂総量に対して約7～70
 重量%，
 (B) ガラス転移温度が50℃以上で前記(A)の硬
 質成分と相溶性良好な非晶質樹脂の1種ある
 いは2種以上の混合物を結着樹脂総量に対して
 約20～80重量%，
 (C) 融点が60℃以上であり、前記(A)の硬質成
 分及び(B)と実質的に非相溶性である結晶性樹
 脂の1種あるいは2種以上の混合物を結着樹

THIS PAGE BLANK (USPTO)

脂溶性に対して約5~50重量%。

3. [発明の詳細な説明]

本発明は、電子写真、静電記録等に於ける電気的潜像を現像する乾式トナー組成物に関し、特に圧力定着性を有するトナー組成物及びその製造法に関するものである。

電気的潜像の形成法は従来周知であり、例えば電子写真法においては、通常光導電体層を帯電させた後原図に基いた光像を照射し、光照射部分の静電荷を減少又は消滅させて、静電潜像を形成する。次いでこの潜像は、トナーと呼ばれる現像剤で現像される。周知の如く、現像法は湿式現像剤を用いる方法と、乾式現像剤を用いる方法に大別され、後者は更にキャリアとトナーの二種の粒子を使用する二成分現像法及びトナーのみを使用する一成分現像法とに分類される。

この様に現像された画像は、必要に応じて紙等に転写され、その後加熱によりトナーを溶融させ又は溶剤によりトナーの結晶樹脂を軟化させ、或いは又単に圧力によりトナーを変形させ、紙等に

光体表面に付着したり、二成分現像剤として使用した場合キャリア粒子表面に付着しやすい。更にポリエチレンやエチレン系共重合体等の結晶性樹脂は、トナーの製造性が悪く、結晶化度、結晶形態の制御が難しいため、安定した特性を有するトナーが得られないという欠点を有する。

一方特開昭48-75033号および特開昭48-78931号公報には硬質樹脂と軟質樹脂から成るブロック共重合体等を用い、前記多くの要求特性を満足させようという提案が示されている。この様な場合は、トナーに十分な感圧変形性を付与する程度に、軟質成分の量を多くすると、混練、粉碎法でトナーを調製する場合は粉碎不能となる。又、スプレイドライ法でトナーを製造する場合は、粉碎工程が不要であるため、この様な問題は生じないが調液が困難であり、又出来上がったトナーの定着性と、耐ブロッキング性の両立が難しい。更に、どの様な製造法でトナーを製造する場合でも、これらブロック或いはグラフト共重合体の様な多相ポリマーは、前記結晶性ポリマ

定着される。

トナーを熱あるいは溶剤を使う事なく圧力のみで定着する圧力定着法は、他の定着法に比べ、省エネルギー、無公害、火災の危険がない、定着装置の予熱が不要といった多くの利点を有する。しかしながら、トナーが実用的な圧力に応じて感圧変形する性質と、定着トナー像の強度或いはトナーの製造性（製造しやすさ）、耐ブロッキング性、耐衝撃性等とは相反する要求特性であるため、これら諸特性をすべて満足させる事は極めて困難な問題であり、過去多くの研究開発が行なわれてきた。

例えば特公昭44-9880号公報には炭素数6~25の脂肪族成分を含むトナーが、又特開昭52-119231号公報には結晶性ワックスとエチレン-酢酸ビニル共重合体等とを含むトナーが提案されている。

しかしワックス状材料は、感圧変形性は確かに優れるが定着強度が弱く、指等で定着像をこすると画像の汚染が激しい。又ワックス状材料は感

一と同様に、その多相構造、つまりモルフォロジーの制御が難しく、製造条件や原料特性の些細な変化によつて、トナーのモルフォロジーが大きく変動するといった問題がある。そして又この様な多相ポリマー系では、同一組成であつてもそのモルフォロジーが異なれば、熱特性、力学特性等、物理特性が大幅に変動する事は周知の事実である。つまり、最終トナーの特性を安定に制御する事は極めて難しい。この様に従来の材料組成では圧力定着トナーの多くの相反する要求特性は両立しきず、又安定に製造する事が困難であつた。

従つて本発明は、トナー組成物の物理的、化学的性質とその組成及び多相分散構造をコントロールする事により、圧力定着性に優れたトナー組成物及びその製造法を提供する事である。

本発明の他の目的は、粉体流動性、耐ブロッキング性、耐衝撃性の良好な圧力定着トナー組成物及びその製造法を提供する事である。

本発明の更に他の目的は、原材料特性の変動等に対しても、常に安定なトナー特性を保証する圧

力定着トナー組成物及びその製造法を提供する事である。

本発明の更に他の目的は、環境及び経時変化に対して安定な圧力定着トナー組成物及びその製造法を提供する事である。

本発明の更に他の目的は、どの様な現像、転写プロセスに対しても、良好かつ安定な画像を形成しうる圧力定着トナー組成物及びその製造法を提供する事である。

前述の目的は結着樹脂が(A)ガラス転移温度40°C以上の硬質成分と、ガラス転移温度0°C以下の軟質成分から成る実質的に非晶質のブロック或いはグラフト共重合体の1種又は2種以上の混合物を結着樹脂の総量に対して約7～70重量%、(B)ガラス転移温度50°C以上で、前記(A)の硬質成分と相溶性良好な非晶質樹脂の1種又は2種以上の混合物を結着樹脂の総量に対して約20～80重量%、(C)融点が60°C以上であり、(A)の硬質成分及び(B)の非晶質樹脂と実質的に非相溶である結晶性樹脂の1種又は2種以上の混合物を結着樹脂の

成分-軟質成分型、更にはラジアル構造ブロックとどの様なブロック構造であつても差支えない。グラフト共重合体の場合は、幹成分と枝成分のどちらが硬質成分であつても基本的には本発明の目的を達成する事が可能である。

硬質成分と軟質成分の組成比は約15/85～85/15(重量比)の範囲が望ましい。硬質成分の組成比が約15重量%以下の場合は、原料のハンドリングが難しくなり、又約85重量%以上の場合は、トナーの感圧変形能が低下する。

分子量に関しては、(A)成分のみでは必ずしも限定する必要はないが、(B)、(C)成分と組合わせてトナーを製造する場合、各成分の分散状態、トナーの製造性、定着像強度等に少なからず影響を与える。軟質成分は、重量平均分子量約10万以下、硬質成分は重量平均分子量約10万以下、5000以上が特に製造上の観点から望ましい。

この(A)成分中の軟質成分はトナーに感圧変形能を上げ粘着力を付与し、硬質成分が製造性、耐ブロッキング性等を保証する事は自明である。

総量に対して約5～50重量%の3種の樹脂成分を必須成分として含むトナー組成物により初めて達成する事が出来た。又本トナー組成物は、上記3種の樹脂成分を含む原料を(C)の結晶性樹脂の融点を超えた温度で溶融混練し、冷却後粉碎、微粉化するといった製造法で製造することにより、良好かつ安定なトナー特性を與える事が出来た。

以下、本発明の構成を詳細に説明する。

先づ結着樹脂中の成分(A)は、ガラス転移温度40°C以上 好ましくは50°C以上、100°C以下の硬質成分と、ガラス転移温度0°C以下、好ましくは-30°C以下の軟質成分から成る実質的に非晶質の常温で变形可能なブロック又はグラフト共重合体の1種又は2種以上の混合物から構成される。

このブロック或いはグラフト共重合体自体の構成は、単一の硬質、軟質成分である必要はなく、2元以上の多元共重合体であれば良い。又ブロック共重合体の場合は、硬質成分-軟質成分型、硬質成分-軟質成分-硬質成分型、軟質成分-硬質

常温で粘弾性もしくは塑性変形可能な、一般に熱可塑性エラストマーと呼ばれる様な材料は、(A)成分中の軟質成分として都合よく使う事が出来る。

結着樹脂中の成分(B)はガラス転移温度50°C以上好ましくは60°C以上100°C以下で、(A)成分の硬質部分と相溶性良好な、実質的に非晶質の樹脂から構成される。ここで“相溶性良好”とは、樹脂の化学構造が同一又は類似であるか、あるいは官能基の相互作用により両者が十分分散しあうものを指し、例えば溶解性ペラメーター(S.P.値)の差が0.5以内のものが望ましい。(S.P.値については Polymer Handbook IV-341～368. John Wiley & Sons. 1966年版に基く。)

(B)成分の分子量は、(A)成分の硬質部分と同様に重量平均分子量で5000から10万の範囲が望ましい。又(C)成分によりトナーの粉碎性を改善する場合は、数平均分子量が1万以下で、かつ重量平均分子量も(A)成分の硬質部分より低くする事が望ましい。

この(C)成分及び(A)の硬質成分は、トナーの結着

樹脂中の主体を占め、トナー組成物中で連続相を形成する事により、トナーの粉碎性、耐ブロッキング性、耐衝撃性、粉体流動性等を保証する。

接着樹脂中の成分(C)は、融点が60℃以上で(A)の硬質成分及び成分(B)と本質的に非相溶である実質的に結晶性の樹脂から構成される。

この(C)成分は、トナー中に連続相を形成する(A)の硬質成分及び(B)成分と本質的に非相溶であるため、トナー中にその結晶状態を阻害される事はない。但し(C)成分がトナー中に安定な分散構造を形成するためには、(A)成分の軟質部分と比較的相溶性が良好であるか或いは(B)成分及び(B)成分の官能基と化学的に相互作用のある-OH基、-COOH基等の極性基を有しているのが望ましい。場合によつては(C)成分も結晶性グラフトもしくはブロック共重合体であつても良い。

この(C)成分はトナーの混練安定性つまり(A)、(B)、(C)各成分の分散安定性を規定するので溶融混練時に(A)、(B)成分より低粘度である事が望ましい。通常トナーを溶融混練する場合、混練条件下での溶

性単量体との共重合体（以下「共重合体」とは他の重合性単量体との共重合体を意味する）、アルキル基の炭素数が3以下であるアルキルメタクリレート重合体あるいはその共重合体、ハロゲン化ビニルの重合体あるいはその共重合体（たとえばポリ塩化ビニル）、ポリスルホン、ポリアミド、ポリエステル（たとえばポリエチレンイソフタレート）、ポリカーボネート等がある。

(A)の軟質成分としては、ブタジエン、イソブレン等のジエン系重合体あるいはその共重合体、オレフィン系重合体あるいはその共重合体（たとえばポリエチレン、ポリプロピレン）、酢酸ビニル重合体あるいはその共重合体、アルキレンオキシド重合体（たとえばポリエチレンオキシド）、シリコン樹脂、ウレタン重合体、ポリエステル（たとえばポリアルキレンアジペート）等がある。

(A)成分であるブロック共重合体あるいは共重合体は上記した硬質成分および軟質成分を形成する単量体から公知の技術によつて容易に製造することができる。

融粘度は約 $1 \cdot 0^4$ poise以上と考えられる。そのため(C)成分は結晶融点以上の温度で約 $1 \cdot 0^3$ poise以下に急激に粘度が低下する事が要求される。又融点も(A)の硬質成分及び(C)成分のガラス転移温度より高い方が好ましい。

(C)成分は、塑性変形能をも同時に有し、トナーの圧力定着性向上にも寄与する。その他、耐ブロッキング性、製造性等を考慮し、融点は約60℃から約150℃、重量平均分子量は約1万以下のものを使用する事が望ましい。

更に又、(A)の軟質成分により付与される粘着性を調整するため(C)成分として、比較的離型性の良好な材料を用いる事が望ましい。

次にこれら(A)、(B)、(C)各接着樹脂成分の具体例を示す。先づ(A)の硬質成分としては、ステレンあるいはその誘導体の単独重合あるいは他の重合性単量体との共重合によつて得られたステレン系重合体（たとえばポリステレン、ポリ(ハロステレン)、ポリ(メチルステレン)）、アクリル酸あるいはメタクリル酸の単独重合体あるいは他の重合

(C)成分としては、上記した(A)の硬質成分と同じ重合体および共重合体が用いられる他、石油樹脂、シリコン樹脂も使用できる。

(C)成分はペラフィンワックス、低分子量ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン／酢酸ビニル共重合体、エチレン／アクリル酸共重合体、エチレンオキサイド、有機酸（たとえば不飽和カルボン酸）グラフトポリエチレンといつた低分子量結晶性ポリオレフィン系の単独及び共重合体、更にはこれらの酸化物、ハロゲン化物、ケン化物等、或いは又、低分子量結晶性のポリアミドあるいはポリエステル等から選択する事が出来る。

以上(A)、(B)、(C)各成分は、接着樹脂中、(A)が約7～70重量%（接着樹脂総量に対する値、以下同じ）、(B)が約20～80重量%、(C)が約5～50重量%の範囲で混合される必要がある。(A)の成分中、軟質成分がその15～85重量%を占めるが、この軟質成分が接着樹脂中約5重量%以上約25重量%以下になる様に調整するのが良い。(A)の軟質成分が約5重量%以下の場合は、圧力定着性の

改善に効果が少なく、一方約25重量%以上ではトナーの粉碎が困難となる。又(C)成分も同様に結着樹脂中その5重量%以下を占める場合は定着性及び流練安定性に対する効果が少なく、50重量%以上ではトナーの製造性、粉体流動性等に悪影響を与える様になる。(A), (B), (C)を上記比率で混合した場合のみ、トナー中の個々の結着樹脂成分が安定かつ望ましい分散構造を形成し、圧力定着性、耐プロッキング性、耐衝撃性、粉体流動性、トナー製造性等本来互いに矛盾する各種の要求特性を満足する事が可能となるのである。

その他トナー中には着色剤が含まれるが、これは従来公知のカーボンブラック、マゼンタ、イエロー、シアン系の各種顔料、ニクロシン、ファストブルー、その他非昇華性及び昇華性の各種染料を用いる事が出来る。

その際後述する磁性体をトナー中に含有させて用いる場合には磁性体を着色剤として用いても良い。

又本発明のトナーを、圧力定着磁性トナーとし

するために、磁性粉の表面をステアリン酸等の長鎖脂肪酸や、-OH基、-COOH基等の極性基を有する樹脂状物、或いは又、シラン系、チタネット系等のカップリング剤で処理してから用いても良い。

この外必要に応じてトナー中にその他の樹脂状添加物、可塑剤、粒状あるいは繊維状の有機及び無機補強充てん剤、着色を目的としない体质顔料、酸化防止剤、発泡剤、導電性又は帯電性剤御剤、イオン性及び非イオン性の界面活性剤等を含む事も可能である。

更に又、トナー粒子の流動性、現像、転写性、保存安定性をより以上に改善するために、或いは光導電体表面へのトナーのフィルミングを防止したり、トナーのクリーニング性を向上させたりするため、トナー粒子と共に混合して使用する外部添加剤を併用しても良い。この外部添加剤としては、ステアリン酸等の長鎖脂肪酸及びそのエステル、アミド、金属塩、更には二硫化モリブデン、カーボンブラック、グラファイト、フッ化黒鉛、

て例えば一成分現像法等に用いる場合は、各種磁性体粉末をトナー中に混合し用いる事が出来る。トナー中の磁性粉の量は現像プロセス等の条件により異なるが、通常結着樹脂全重量に対して約4倍～1/4倍重量で使用される。トナーの磁気特性としては、飽和磁化が30～60 emu/g程度が使用しやすい。磁性体としては、鉄、コバルト、ニッケルといった金属及びこれらの合金、金属酸化物等が用いられる。磁性現像剤の場合、 Fe_3O_4 、 $T-Fe_2O_3$ 、コバルト添加酸化鉄、及び $MnZn$ フェライト、 $NiZn$ フェライトの様なフェライト粉末等がしばしば用いられる。これら磁性粉末は、用途により粒状粉、針状粉のどちらを選択する事も可能であり、粒径は約0.01～2μ程度のものが使用しやすい。但し、定着性といつた観点から見ると、磁性粉を必要以上に含んだ場合、定着性、定着強度が劣悪化するので注意を要する。又これら磁性粉は、通常親水性表面を有し、結着樹脂との親和性に劣る。それ故、結着樹脂との親和性及びトナーとしての電気特性、力学特性等を改善

炭化ケイ素、塗化ホウ素、シリカ、酸化アルミニウム、二氧化チタン、酸化亜鉛等の微粉末、フッ素系樹脂粉末、その他ワックス状物質、聚酯又は非聚酯樹脂粉末等がある。これら外部添加剤は、通常臨界表面張力30 dyn/cm 以下の低表面エネルギーを有するか、又は摩擦係数0.1以下の平滑な表面を有する固体微粒子、或いは非粘着性および若干の研磨性を有する微粒子である。

更に必要に応じて、これら外部添加剤を、熱風等でトナー表面に固着処理を施こしても良い。

本発明のトナー中における(A), (B), (C)各結着樹脂成分の分散状態がどの様になつてゐるかその概念図を第1図に示した。

図中(1)で示される連続相の部分を形成しているのは(B)成分及び/あるいは(A)成分の硬質部分であり、図中(2)で示される分散ドメインを形成しているのが(A)成分の軟質部分および/あるいは(C)成分である。(A)成分の軟質部分と(C)成分が混合された形で、1つの分散ドメインを形成する事は特に必要ではない。なお図では分散相を球形ドメインで表

示したがこれはあくまでも概念図であり、実際には球形である必要はなく、不連続相であれば良い。又、着色剤、磁性粉、その他内部添加剤は、(A)、(B)、(C)どの成分中に含まれていても良い。

第1図から理解される様に、不連続分散相が基本的にトナーの圧力定着性を支配する。(A)の軟質成分と(C)成分の両者が定着圧力により塑性・粘弹性変形し更に主として(A)の軟質成分の粘着性により強固な定着像を形成するわけである。この時、(A)の軟質成分と(C)成分とで粘着性と離散性のバランスをうまく取る事によつて、紙／トナー粒子界面及びトナー粒子同志の接着を強固にし、又、定着トナー層表面はプロッキングしにくくする事も可能である。

又、(C)成分及び(A)の硬質成分は連続相を形成し、トナーの耐プロッキング性、粉体流動性を保証する。これら両成分は、トナーの圧縮もしくは引張ストレスーストレイン挙動においてその降伏応力を適度に大きくする事にも寄与しており、定着時以外の衝撃ではトナーが破壊されたりプロッキン

(C)の融点に達する。この段階で始めて(C)は融解し、急激に低粘性液体となる。(C)は、(B)及び(A)の硬質成分とは実質的に非相溶性であり、かつ混練条件下での溶融粘度が他の成分に比べると著しく低いため、トナー系全体の混練状態はこの段階で極めて安定となり、外部から強制的に加熱しない限り、もはやトナー系の温度は(C)の融点以上には上昇しなくなる。即ち、この段階で数分間溶融混練を行えば、極めて安定に第1図の様な構造の混練物を得られることになる。(A)、(B)、(C)3種の成分は、夫々本質的にレオロジー特性の異なる材料であるから、原材料に多少の変動があつても、最終的に得られるトナー組成物はほど完璧に一定の構造に制御される事となる。しかも(A)および(B)は実質的に非晶質の樹脂であるため、従来結晶性樹脂を主体として用いていた圧力定着トナーの欠点であつた結晶状態の調整が困難といった問題は存在しない。又、(C)は確かに結晶性材料であるが、本発明の系では絶対量が少なく、かつ上記の様に安定な状態で調製されるため、(C)自体の結晶状態は基本

グしたりする事はない。勿論、本発明のトナーは、(A)成分がbrookもしくはグラフト共重合体ではなく、ランダム共重合体である場合、又(C)成分が、(A)の硬質成分と相溶する様な場合はこの様な分散状態をとりえない。

本発明のトナーは第1図の如き分散状態をとることによつてその特性を發揮できたのであり、この様な分散状態を保証しうる製造法であれば、本発明のトナーは基本的にはどの様な製造法でも製造することができる。しかしながら、本発明のトナーの特性を十分、かつ安定に發揮するためには混練・粉碎法で製造する事が望ましく、又、この製造法に大きな特長がある。

以下に本発明のトナーの製造法について述べる。

(A)、(B)、(C)3種の結合樹脂各成分を周知の溶融混練機で混練すると、先づ(C)成分と(A)成分の硬質部分のガラス転移温度まで昇温した段階で(A)と(C)の混練が開始される。この時、結晶性材料である(C)は、まだ融解せず固体状態である。この後、更に内部的に或いは外部からの加熱で温度が上昇し、

的に変化しないし、仮りに変化してもトナー特性への影響はない。

この様な混練分散状態、或いはそれに基づくトナー特性は、(A)、(B)、(C)3種の結合樹脂成分が、所定の比率で混合された場合のみに達成されるものである。例えば、(A)と(C)のみを混練する場合は、混練時間とともに混練物の温度が上昇しつづけ、安定な分散状態を得る事は困難である。又(A)と(C)のみを、或いは(B)と(C)のみを混練した場合も、混練不良となつたり、もしくは安定な混練分散状態を得る事は出来ない。

次にこの混練物を冷却後粉碎する場合を考える。粉碎は当然最も力学的に弱い部分から起るので、(B)成分もしくは(A)成分の硬質部分が、選択的に粉碎されやすい事は自明である。つまり、軟質部分をトナー粒子内部に包みこんだ第1図の様なマイクロカプセル構造のトナーが得られるわけであり、良好な圧力定着性と同時に、耐プロッキング性、粉体流動性、トナー製造性といつた相反する要求特性をすべて具えたトナーを得ることができる。

本発明のトナーの使用形態は特に限定されない。二成分現像剤として使用する場合は、帯電制御剤等でトナーの摩擦帶電性を調整し、鉄粉等のキヤリア材料と共に混合して用いる事が出来る。又磁性-成分現像剤として用いる場合は、前述の様にトナー中に磁性粉を含有させねば良い。特に、普通紙に対して転写して用いる場合は、トナーの電気抵抗率を $10^{10} \Omega \text{cm}$ 以上、至ましくは $10^{14} \Omega \text{cm}$ 以上に調整する。更に誘導電荷注入法で現像する場合は、トナーの抵抗率が約 $10^4 \sim 10^6 \Omega/\text{cm}$ の電界下で急激に低下する(ブレークダウンする)様に、又、帯電法で現像する場合は二成分現像の場合と同様にトナーの帯電特性を調整してやれば良い。勿論トナーの電気抵抗率を $10^{10} \Omega \text{cm}$ 以下として、非転写型現像に使用する事も可能である。

更に又、磁性トナーの場合、必要があれば電気的潜像ではなく磁気的潜像を現像する事も可能である。

以下に本発明の実施例の一部を示すが、勿論本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

測定したところ、電界強度 10^4V/cm で $2 \times 10^{14} \Omega \text{cm}$ の抵抗率を示した。この磁性トナーを富士ゼロックス社製の現像機(登録商標名 XEROX 2300)を改良した一成分現像用磁気ロールを用いて現像し、次いで普通紙に転写し、線圧 $1.5 \text{kg/cm} \sim 2.0 \text{kg/cm}$ で、圧力定着を行つたところ、非常に良好な画質及び定着レベルを示した。

安定性を確認するため、同一ロットの原料を用い、同一製造条件で3種、また異なるロットの原料を用い、同一製造条件で3種の計6種のトナーを試作したが、画質、定着レベルとも全く変動はなかつた。なお、混練時に6種のトナーの温度をモニターしたところ、結晶性材料である低分子量ポリエチレン(商品名 2203A)の融点(約110°C)を越えた時点で110~120°Cの間で安定していた。

実施例-2

ステレン系樹脂(商品名ピコラステイックD-125(エフン化学製)成分(B)50部、ステレン-アリルアルコール共重合体(商品名RP-

い。

なお文中「部」とあるはすべて重量部を意味する。

実施例-1

ガラス転移温度約70°C、重量平均分子量約1万の低分子量ポリスチレン(商品名ハイマーST-120(三洋化成製)成分(B)を30部、常温でゴム状のステレン-ブタジエンブロック共重合体(商品名TR-1102(シエル化学製)成分(A)を7部、更に融点約110°Cの結晶性かつ低分子量ポリエチレン(商品名2203A(三井石油化学製)成分(C)13部を四三酸化鉄粉(商品名EPT-1000(戸田工業製))50部、及びカーボンブラック(商品名Black Pearls L(キャボット社製))3部と共にローター回転混練機によつて、110~120°Cで10分間混練し、二本ロールで圧延後冷却、粗粉碎、ジェットミルによる微粉碎を行ない、次に風力分級機によつて5μ以下の微粉および30μ以上の粗粉を除去し、平均粒度14μの磁性トナーを得た。得られたトナーの抵抗率を

450(シエル化学製)成分(B)20部、ステレン-ブタジエンブロック共重合体(商品名ソルブレンT-414(旭化成製)成分(A)1.5部、低分子量ポリエチレン(商品名サンワックス151-P(三洋化成製)成分(C)15部、カーボンブラック(商品名Raven 5250(コロンビヤン・カーボン社製))10部を溶融混練機で約110°C、5分間混練し、その後冷却、粉碎、分級を行う事によつて、平均粒度約15μのトナーを得た。このトナーに疏水性シリカ微粉末を0.8重量部添加混合し、更に粒径約100μの鉄粉キヤリア粒子とキヤリア対トナーの重量比が97対3となる様に混合し、二成分現像剤を調製した。本現像剤を実施例1で用いた現像機を用い、5万枚の繰返し複写テストを行つたが、その間良好な画質を与え、現像剤の劣化もなかつた。又、線圧約2.0kg/cmで良好な定着レベルが得られた。

実施例-3

ステレン-ブチルメタクリレート共重合体(ガラス転移温度約60°C成分(B)30部、石油樹脂

(商品名 FTR-6110 (三井石油化学製) 成分(B))
10部、ブタジエン系グラフト共重合体 (商品名
メタブレン C-100 (三菱レイヨン製) 成分(A))
20部、低分子量ポリエチレン (商品名 B-300
(三洋化成製) 成分(C)) 10部、磁性粉末 (商品
名 RB-BL (チタン工業製)) 30部を溶融混練機
で約105°C、5分間混練し、その後冷却、粉碎、
分散を行い平均粒度12μのトナーを得た。この
トナーに、カーボンブラック粉末を0.5重量%、
添加混合し、実施例-1で用いた現像機により現
像し、次いで普通紙上に転写し、線圧約1.5kg/cm
で圧力定着を行つた。画質、定着レベル共、非常
に良好であつた。

実施例-4

ステレン系多元共重合体 (ガラス転移温度約70
°C成分(B)) 60部、ステレン-エチレン-ブチレ
ンブロック共重合体 (商品名 G-1652 (シエル化
学製) 成分(A)) 10部、低分子量ポリエチレン
(商品名 200P (三井石油化学製) 成分(C)) 20
部、磁性粉末 (商品名 MTA-740 (戸田工業製))

定着を行つた。画質、定着レベル共非常に良好で
あつた。

実施例-6

低分子量ステレン樹脂 (商品名 ST-120 (三洋
化成製) 成分(B)) 12部、ステレン-ブタジエン
ブロック共重合体 (商品名 タフブレンA (旭化成
製) 成分(A)) 4部、樹脂状ポリオール (商品名
RJ-100 (モンサント製)) 6部、低分子量ポリ
エチレン (商品名 1105A (三井石油化学製) 成分
(C)) 8部、磁性体粉末 (商品名 EPT-ST (戸田工
業製)) 70部、カーボンブラック (商品名
Vulcan XC-72 (キヤボット社製)) 3部を約
110°Cで10分間溶融混練後、冷却、粉碎、分
散し、平均粒度約16μの磁性トナーを得た。本
トナーを更に0.3重量%のカーボンブラック粉末
と混合し、実施例-1で用いたと同じ現像機を用
いて現像し、次いで普通紙上に転写し、線圧2.0
kg/cmで定着を行つたが、同様に良好な画質、定
着レベルを得た。

実施例-7

110部、磁性粉末 (商品名 EPT-1000 (戸田
工業製)) 100部、カーボンブラック (商品名
Black pearls 1300 (キヤボット社)) 10部
カラム等材料を約130°Cで10分間溶融混練し、
二本ロールで圧延した後冷却、粗粉碎、細粉碎を
行い、更に風力分級する事によつて、平均粒度約
16μの磁性トナーを得た。このトナーを実施例
-1で使用した一成分現像液により現像し、次い
で普通紙上に転写し、線圧2.0kg/cmで定着を行
つたが、良好な画質及び定着レベルを得た。

実施例-5

実施例-2のステレン-ブタジエンブロック共
重合体を、ステレン-イソブレンブロック共重合
体 (商品名 TR-1107 (シエル化学製)) に変更
し、同様の方法で平均粒度約12μのトナーを調
製した。このトナーに0.6重量%の疏水性シリカ
微粉末を添加混合し、更に本トナー10重量%に
実施例-4で得られたトナーを90重量%混合し、
実施例-1で用いたと同じ現像機を用いて現像し、
次いで普通紙に転写し、線圧約2.0kg/cmで圧力

ステレン-ブチルメタクリレート樹脂 (ガラス
転移温度、約60°C、成分(B)) 15部、ステレン
-イソブレンブロック共重合体 (商品名 TR-
1107 (シエル化学) 成分(A)) 5部、低分子量エ
チレン系樹脂 (商品名 ACP-400 (アライドケミ
カル製) 成分(C)) 10部、磁性体粉末 (商品名
BL-120 (チタン工業製)) 70部を90~100
°Cで10分間溶融混練後、冷却、粉碎、分散し、
平均粒度約15μの磁性トナーを得た。以後、実
施例-6と同様に処理し、良好な定着性を確認し
た。

4. [図面の簡単な説明]

第1図は、本発明のトナー中における各結着樹
脂成分の分散状態を示す概念図であり、(1)は連続
相を示し、(2)は分散ドメインを示す。

代理人弁理士(8107)佐々木清隆
(ほか2名)



特開昭57- 32447(9)

